

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
13 juin 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 02/46278 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08J 5/22,  
C08G 73/10, H01M 8/10, H01B 1/12

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-  
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];  
31/33, rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03856

(72) Inventeur; et  
(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : PINERI,  
Michel [FR/FR]; Chemin de la Croix Verte, F-38330  
MONTBONNOT (FR).

(22) Date de dépôt international :  
6 décembre 2001 (06.12.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(74) Mandataire : DES TERMES, Monique; c/o BRE-  
VATOME, 3 rue du Docteur Lancereaux, F-75008 PARIS  
(FR).

(26) Langue de publication : français

(81) États désignés (national) : JP, US.

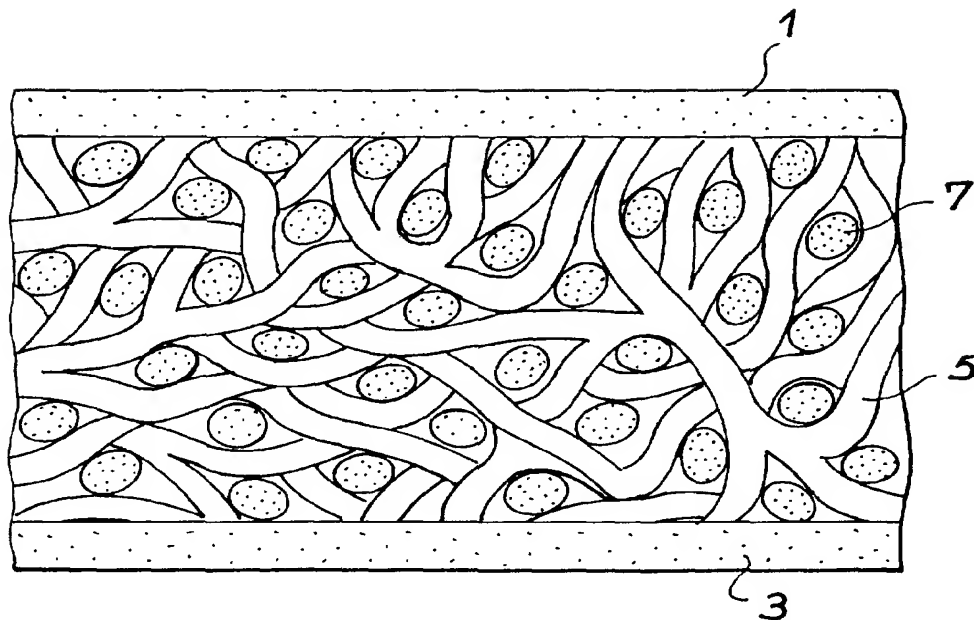
(30) Données relatives à la priorité :  
00 15983 8 décembre 2000 (08.12.2000) FR

(84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, CH,  
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE, TR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: ORGANIC IONIC CONDUCTIVE MEMBRANE FOR FUEL CELL AND METHOD FOR MAKING SAME

(54) Titre : MEMBRANE CONDUCTRICE IONIQUE ORGANIQUE POUR PILE A COMBUSTIBLE ET SON PROCEDE DE  
FABRICATION



(57) Abstract: The invention concerns an organic ionic conductive membrane for fuel cell and the method for making such a mem-  
brane. Said membrane comprises two surface layers (1, 3) made of proton conductive polymer, wherebetween is provided a porous  
layer (5) of proton conductive polymer, the pores of said porous layer containing a proton conductive material (7). The proton con-  
ductive polymers of the two surface layers and of the porous layer can be identical or different sulphonated polyimides.

[Suite sur la page suivante]



WO 02/46278 A1

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

---

**(57) Abrégé :** L'invention concerne une membrane conductrice ionique organique pour pile à combustible et son procédé de fabrication. Cette membrane comprend deux couches de surface (1, 3) en polymère conducteur protonique, entre lesquelles est disposée une couche poreuse (5) de polymère conducteur protonique, les pores de ladite couche poreuse contenant un matériau conducteur protonique (7). Les polymères conducteurs protoniques des deux couches de surface et de la couche poreuse peuvent être des polyimides sulfonés, identiques ou différents.

**MEMBRANE CONDUCTRICE IONIQUE ORGANIQUE  
POUR PILE A COMBUSTIBLE ET SON PROCEDE DE FABRICATION**

**DESCRIPTION**

5

**Domaine technique**

La présente invention a pour objet des membranes conductrices, ioniques, organiques, présentant une structure particulière qui les rend avantageuses pour  
10 une utilisation dans des piles à combustible.

**Etat de la technique antérieure**

L'intérêt des piles à combustible va maintenant au-delà de celui des générateurs de puissance pour  
15 engins spatiaux, et l'industrie automobile s'y intéresse pour au moins deux raisons :

- la première repose sur le souci d'éviter la pollution causée par les moteurs à combustion interne. Il est en effet clair que toutes les  
20 améliorations que l'on peut escompter par une meilleure maîtrise de la combustion éviteront difficilement tout rejet d'oxyde d'azote, d'hydrocarbures imbrûlés, et de composés oxygénés ;
- 25 - la deuxième raison, pour un plus long terme, est la recherche de moteurs utilisant un combustible autre que les combustibles fossiles dont on sait qu'ils ne sont pas éternels.

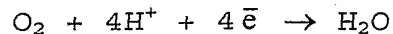
Tout système basé sur l'hydrogène peut répondre  
30 aux préoccupations évoquées ci-dessus. Le gisement est

potentiellement inépuisable et la combustion électrochimique ne produit que de l'eau.

Une pile à combustible, permettant à la fois la production d'énergie électrique, et accessoirement la  
5 synthèse d'eau pour les besoins de l'équipage d'un vaisseau spatial, comprend une membrane conductrice ionique qui sert à séparer le compartiment anodique où se produit l'oxydation du combustible tel que l'hydrogène  $H_2$ , selon le schéma :



du compartiment cathodique où l'oxydant tel que l'oxygène  $O_2$ , est réduit selon le schéma :



avec production d'eau, tandis que l'anode et la cathode  
15 sont reliées par un circuit extérieur.

L'anode et la cathode sont constituées essentiellement d'un support poreux, par exemple en carbone, sur lequel sont déposées des particules de métal noble tel que le platine.

20 L'ensemble membrane et électrode est un assemblage très mince d'une épaisseur de l'ordre du millimètre, et chaque électrode est alimentée par l'arrière, à l'aide d'une plaque cannelée, par les gaz.

Un point très important est de bien maintenir la  
25 membrane dans un état d'humidité optimal, afin d'assurer une conductivité maximale.

Le rôle de la membrane est double. Il s'agit pour elle, d'une part, de permettre le transfert de protons hydratés  $H_3O^+$  de l'anode vers la cathode et, d'autre  
30 part, de maintenir dans son compartiment chacun des gaz oxygène et hydrogène.

La membrane est généralement en polymère, et celui-ci doit remplir un certain nombre de conditions relatives à ses propriétés mécaniques, physico-chimiques et électriques.

5 Le polymère doit tout d'abord pouvoir donner des films minces, de 50 à 100 micromètres, denses, sans défauts. Les propriétés mécaniques telles que le module de contrainte à la rupture et la ductilité, doivent le rendre compatible avec les opérations d'assemblage  
10 comprenant par exemple un serrage entre des cadres métalliques.

Les propriétés doivent être préservées en passant de l'état sec à l'état humide.

Le polymère doit avoir une bonne stabilité  
15 thermique à l'hydrolyse et présenter une bonne résistance à la réduction et à l'oxydation au moins jusqu'à 100°C. Cette stabilité s'apprécie en terme de variation de résistance ionique, et en terme de variation des propriétés mécaniques.

20 Le polymère doit enfin posséder une forte conductivité ionique, cette conductivité est apportée par des groupements acides forts tels que des groupements acides phosphoriques, mais surtout sulfoniques, reliés à la chaîne du polymère. De ce  
25 fait, ces polymères seront généralement définis par leur masse équivalente, c'est-à-dire par le poids de polymère en gramme par équivalent acide.

A titre d'exemple, les meilleurs systèmes développés actuellement sont capables de fournir une  
30 puissance spécifique de  $1 \text{ W.cm}^{-2}$ , soit une densité de courant de  $4 \text{ A.cm}^{-2}$  pour 0,5 Volt.

On connaît diverses membranes conductrices, ioniques, en polymère conducteur susceptibles d'être utilisées dans des piles à combustible. Ainsi, le document FR-A-2 748 485 [1] décrit des polyimides sulfonés qui peuvent être utilisés sous forme de membranes planes de faible épaisseur dans une pile à combustible.

On peut utiliser aussi dans les piles à combustible des membranes organiques composites réalisées par imprégnation de structures poreuses, par mélange de polymères ou par incorporation de composés minéraux. Des membranes composites à structure poreuse en polytétrafluoroéthylène dont les pores sont partiellement remplis d'électrolyte à base de polymère, telles que les membranes de type GORE sont décrites par exemple dans WO-A-98/11614 [2] Ces membranes présentent l'inconvénient de nécessiter plusieurs séquences d'imprégnation-séchage pour obtenir un taux maximum de remplissage des structures poreuses.

On connaît encore des membranes conductrices ioniques réalisées à partir d'alliages mais celles-ci ont des conductivités réduites, induisant ainsi des chutes ohmiques élevées lors de leur utilisation en pile.

### Exposé de l'invention

La présente invention a précisément pour objet une membrane conductrice, ionique, organique qui présente une structure avantageuse, lui conférant de meilleures propriétés mécaniques et de conductivité protonique,

tout en étant plus aisément préparée que les membranes composites à structures poreuses connues.

Selon l'invention, la membrane conductrice ionique comprend deux couches de surface en polymère conducteur protonique, entre lesquelles est disposée une couche poreuse de polymère conducteur protonique, les pores de ladite couche poreuse contenant un matériau conducteur protonique.

Dans cette membrane, les deux couches de surface sont des couches denses de faible épaisseur, apportant le caractère d'étanchéité aux gaz tels que l'hydrogène et l'oxygène, utilisés dans une pile à combustible. La couche poreuse de polymère conducteur protonique, d'épaisseur plus importante, confère à l'ensemble des propriétés mécaniques, et améliore de plus la conductivité protonique de la membrane grâce à la présence du matériau conducteur protonique présent dans les pores de la couche poreuse.

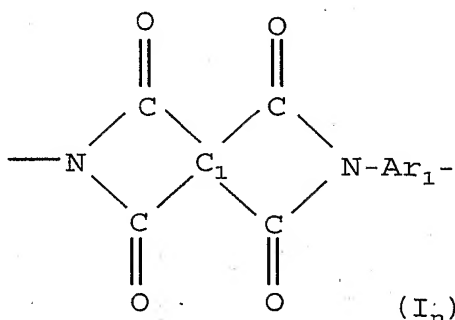
De préférence, ce matériau conducteur protonique a une conductivité protonique supérieure à celles des polymères conducteurs protoniques des deux couches de surface et de la couche poreuse, de sorte que l'ensemble de la structure présente une conductivité protonique supérieure.

Les polymères conducteurs protoniques utilisés dans cette membrane conductrice peuvent être tout type de polymère organique conducteur protonique.

Selon l'invention, on utilise avantageusement comme polymère conducteur protonique pour les couches de surface et pour la couche poreuse, des polyimides sulfonés, identiques ou différents.

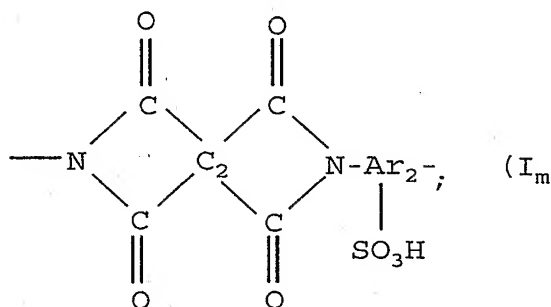
On peut utiliser en particulier les polyimides sulfonés décrits dans FR-A-2 748 485 [1].

Ces polyimides sulfonés comprennent des motifs récurrents de formule (I<sub>n</sub>) :



5

et des motifs récurrents de formule (I<sub>m</sub>) :



dans lesquelles :

- les groupes C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> peuvent être identiques ou  
10 différents et représentent chacun un groupe tétravalent  
comprenant au moins un cycle aromatique carboné,  
éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de  
carbone, et/ou un hétérocycle à caractère aromatique,  
éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et  
15 comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi  
S, N et O ; C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> formant chacun avec les groupes  
imides voisins des cycles à 5 ou 6 atomes ;

- les groupes Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> peuvent être identiques ou  
différents et représentent chacun un groupe divalent  
20 comprenant au moins un cycle aromatique carboné,



éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et/ou un hétérocycle à caractère aromatique éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi  
5 S, N et O ; au moins un desdits cycles aromatiques carbonés et/ou hétérocycle de  $Ar_2$  étant en outre substitué par au moins un groupe acide sulfonique ;

- le motif récurrent (In) étant répété j fois et le motif récurrent (Im) étant répété k fois, j et k  
10 étant deux nombres entiers.

De préférence, j représente un nombre entier de 1 à 200, de préférence encore de 4 à 60, et k représente un nombre entier de 1 à 300, de préférence de 4 à 120.

Ces copolyimides peuvent, selon la position des  
15 deux motifs qui les composent, être définis comme étant des copolymères séquencés, alternés, ou statistiques.

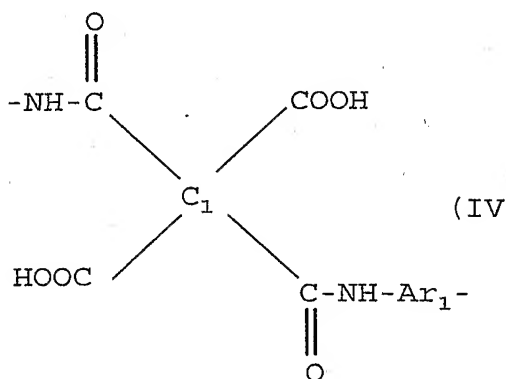
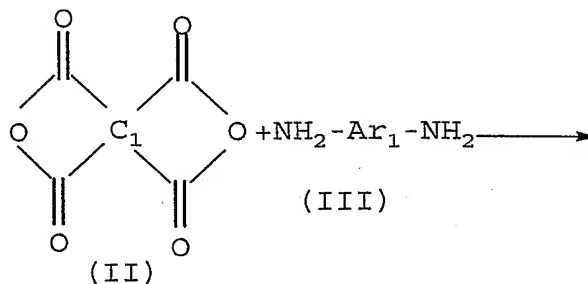
Des polyimides présentant ces caractéristiques peuvent être préparés par condensation de dianhydrides sur des diamines par une synthèse en deux étapes, comme  
20 il est décrit dans la référence [1].

Un tel procédé est couramment mis en oeuvre sur le plan industriel et ne nécessite que de légères adaptations pour permettre la préparation des polyimides utilisés dans l'invention.

25 La synthèse d'un polyimide par condensation peut être effectuée en mettant en oeuvre les deux étapes suivantes.

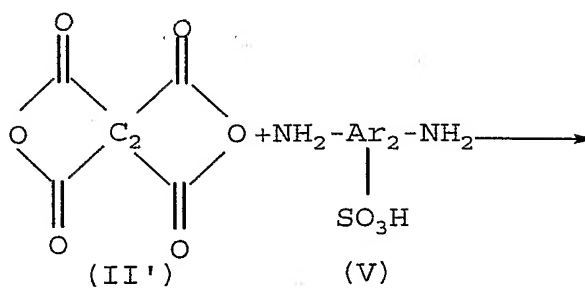
Dans une première étape, on effectue la réaction de condensation d'un dianhydride et d'une diamine pour  
30 obtenir un polyamide-acide intermédiaire de formule (IV) dit "prépolymère", selon le schéma ci-dessous

donné pour le premier type de motif récurrent des polyimides de l'invention, soit le motif non sulfoné :

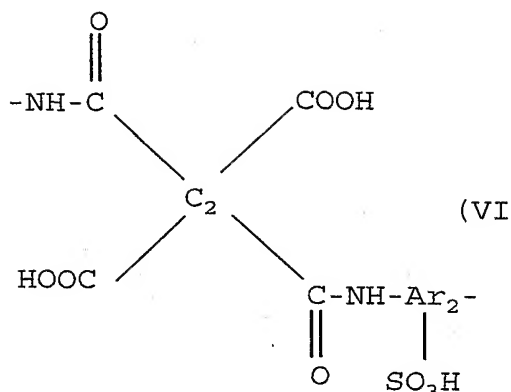


5

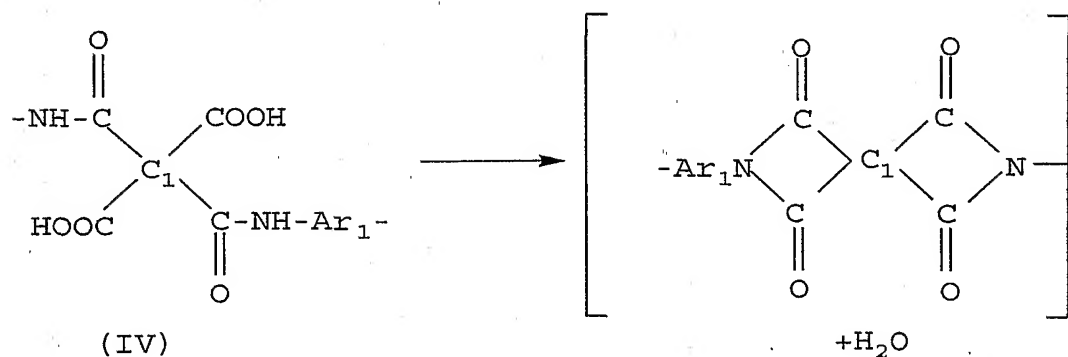
- ou selon le schéma ci-dessous pour le deuxième type de motif récurrent des polyimides selon l'invention, soit le motif sulfoné :



9

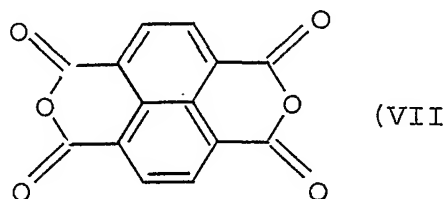


Dans une deuxième étape, on effectue la synthèse du polyimide proprement dit selon le schéma suivant donné à titre d'exemple pour le premier type de motif récurrent ;



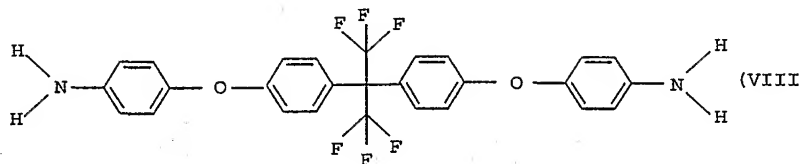
Selon l'invention, on peut utiliser pour cette synthèse, tous les dianhydrides et toutes les diamines mentionnés dans FR-A-2 748 485.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les motifs de formule (I<sub>n</sub>) des polyimides sulfonés utilisés sont obtenus par réaction du dianhydride 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique (NDTA) de formule (VII) :

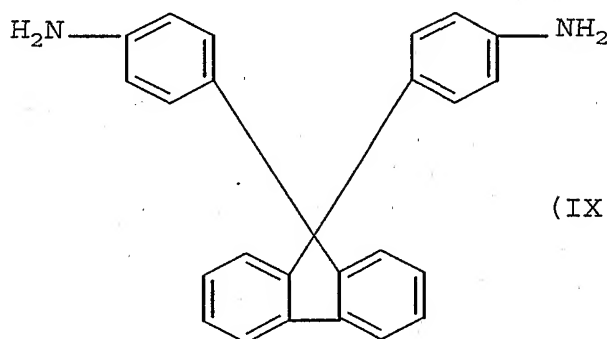


10

avec une diamine choisie parmi les diamines de formule (VIII), (IX) et (X) :

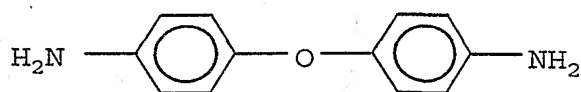


dénommée ci-après BDAF



5

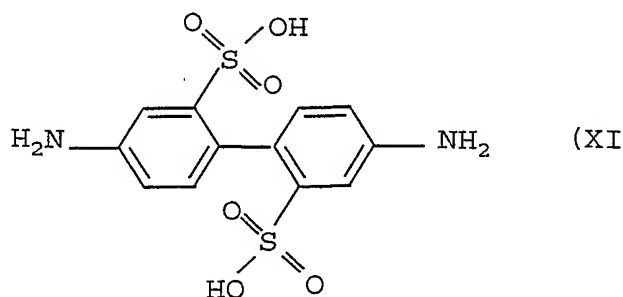
dénommée ci-après Cardo



(X)

dénommée ci-après ODA.

10 Les motifs de formule  $I_m$  des polyimides sulfonés utilisés sont obtenus par réaction du dianhydride 1,4,5,8-naphtalène-tétracarboxylique (NDTA) de formule (VII) donnée ci-dessous avec l'acide 2,2'-diamino-4,4'-biphényl-disulfonique (BDSA) de formule (XI) :



15

Selon l'invention, on peut utiliser comme matériau conducteur protonique remplissant au moins en partie les pores de la couche poreuse, tout type de matériau assurant une bonne conduction protonique. Généralement, le matériau conducteur protonique présent dans les pores de la couche poreuse est constitué d'un ou plusieurs éléments appartenant au groupe formé des oligomères fonctionnalisés et des acides organiques ou minéraux.

Les oligomères fonctionnalisés peuvent être des oligomères sulfonés obtenus par condensation d'un dianhydride d'acide, par exemple de formule (II) ou (II') tel que NDTA, avec une diamine sulfonée, par exemple de formule (XI) tel que BDSA.

A titre d'exemple d'acides organiques et minéraux susceptibles d'être utilisés, on peut citer l'acide méthane sulfonique, l'acide phosphorique, l'acide phospho antimonique, etc...

Généralement, la structure de la membrane conforme à l'invention est telle que les couches de surface ont une épaisseur de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , et que la couche poreuse a une épaisseur de 10 à 200  $\mu\text{m}$ .

L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'une membrane conductrice ionique présentant les caractéristiques données ci-dessus, qui comprend les étapes suivantes :

1) préparer une membrane asymétrique comprenant une couche de surface en polymère conducteur protonique et une couche poreuse de polymère conducteur protonique,

2) incorporer dans la couche poreuse le matériau conducteur protonique, et

3) former la seconde couche de surface en polymère conducteur protonique sur la couche poreuse contenant  
5 le matériau conducteur protonique.

Dans la première étape de ce procédé, on prépare donc une membrane asymétrique comportant une couche dense de surface en polymère conducteur protonique et une couche macroporeuse qui peut être formée du même  
10 polymère conducteur ou d'un polymère conducteur différent.

Cette membrane asymétrique peut être préparée par des procédés classiques tels que la trempe dans un bain de coagulation d'une solution de polymère conducteur,  
15 le brusque refroidissement d'une solution de polymère conducteur, ou encore en évaporant préalablement pendant un temps court la solution de polymère avant trempe dans le bain de coagulation ou refroidissement.

Des techniques d'obtention de membranes  
20 asymétriques sont décrites dans les documents suivants :

- S. Loeb et S. Sourirajan, Advances in Chemistry Series, 38, 1963, p. 117-132 [3],

- US-A-4,247,498 [4], et

25 - R.E. Kesting, Journal of Applied Polymer Science, vol. 17, 1973, p. 1771-1785 [5].

Selon l'invention, on peut préparer par exemple la membrane asymétrique en polymère conducteur protonique, en partant d'une solution dans la N-méthyl pyrrolidone  
30 (NMP) d'un polyimide sulfoné dans lequel les séquences sulfonées sont obtenues par réaction de BDSA avec NDTA

et les séquences non sulfonées sont obtenues par réaction de BDAF ou de CARDO avec NDTA.

Pour obtenir cette membrane, on réalise une évaporation contrôlée de la solution en présence d'air  
5 suivie par une trempe dans l'eau, ce qui conduit à une couche dense de quelques micromètres d'épaisseur et à une couche poreuse associée, à porosité ouverte, ayant des pores de plusieurs micromètres de diamètre.

Avec cette technique, on contrôle les épaisseurs  
10 relatives de la couche dense et de la couche poreuse, ainsi que les dimensions de pores en agissant sur les conditions d'évaporation et de trempe de la solution initiale.

On peut aussi réaliser la membrane asymétrique en  
15 coulant successivement deux couches de polymères conducteurs protoniques différents, l'un des polymères étant partiellement soluble dans du CO<sub>2</sub> supercritique, et en exposant ensuite l'ensemble à du CO<sub>2</sub> supercritique pour former la couche poreuse de la  
20 membrane asymétrique.

Dans ce mode de réalisation, l'une des couches peut être réalisée en polyimide comportant des motifs sulfonés obtenus par réaction de BDSA et NDTA et des motifs non sulfonés obtenus par réaction de ODA et  
25 NDTA, et l'autre couche peut être réalisée en polyimide comportant des motifs sulfonés obtenus par réaction de BDSA et NDTA et des motifs non sulfonés obtenus par réaction d'une diamine fluorée telle que BDAF, avec NDTA, cette autre couche étant partiellement soluble  
30 dans du CO<sub>2</sub> supercritique.

En effet, la couche contenant les séquences fluorées de type BDAF présente un caractère de solubilité important dans le CO<sub>2</sub> supercritique et l'évaporation rapide du CO<sub>2</sub> permet de préserver une importante porosité dans cette couche constituée d'un polymère partiellement fluoré, à haute température de transition vitreuse.

La deuxième étape d'incorporation du matériau conducteur protonique dans la couche poreuse peut être effectuée, soit simultanément lors de la préparation de la membrane asymétrique, soit après avoir préparé cette membrane asymétrique.

On peut réaliser simultanément l'incorporation du matériau conducteur protonique lorsqu'on prépare la membrane asymétrique par trempe dans un bain de coagulation, en incorporant le matériau conducteur protonique dans le bain de coagulation de sorte qu'il est piégé dans la couche poreuse après évaporation du solvant utilisé dans le bain de coagulation.

On peut encore réaliser simultanément l'incorporation du matériau conducteur protonique dans la couche poreuse en utilisant une composition de polymère contenant un matériau conducteur protonique constitué par des oligomères complètement sulfonés. Dans ce cas, les oligomères complètement sulfonés auront tendance lors de la trempe dans le bain de coagulation à être éjectés de la phase polymère et à se retrouver dans les pores.

Dans le cas où l'on réalise l'incorporation du matériau protonique dans la couche poreuse de la membrane asymétrique, après la fabrication de celle-ci,



ceci peut être effectué par trempage de la membrane asymétrique dans une solution du matériau conducteur protonique et évaporation du solvant de la solution.

Le solvant utilisé peut être un solvant polaire  
5 tel que l'eau ou un alcool, car on favorise la mouillabilité de la structure poreuse par ces solvants polaires étant donné que la structure poreuse présente des groupes sulfoniques à la surface de ses pores.

La troisième étape de réalisation de la seconde  
10 couche de surface en polymère conducteur protonique, sur la structure poreuse, en vue d'assurer l'étanchéité de la membrane ionique, peut être effectuée en mettant en contact la membrane asymétrique obtenue à la suite des première et deuxième étapes, avec une membrane  
15 dense de faible épaisseur en cours d'élaboration, constituée d'un polymère conducteur protonique et d'un solvant.

Afin d'obtenir une bonne adhérence de la seconde  
couche de surface sur la couche poreuse, on choisit le  
20 polymère conducteur et le solvant de cette seconde couche de façon telle qu'ils présentent une bonne compatibilité avec le polymère utilisé dans la couche poreuse pour permettre une interdiffusion des deux polymères induisant ainsi une bonne adhérence.

On peut par exemple réaliser une membrane  
25 asymétrique en polyimide sulfoné comportant des motifs sulfonés obtenus par réaction de NDTA et BDSA et des motifs non sulfonés obtenus par réaction de NDTA avec ODA ou BDAF, et appliquer sur cette membrane  
30 asymétrique une seconde couche dense obtenue par évaporation d'une solution de polyimide sulfoné

comportant des motifs sulfonés NDTA-BDSA et des motifs non sulfonés NDTA/ODA.

Selon l'invention, on peut par ailleurs ajouter dans la couche dense appliquée dans la troisième étape, d'autres ingrédients utilisés pour la réalisation des couches actives des électrodes volumiques de piles à combustibles, par exemple des catalyseurs déposés sur graphite, des polymères hydrophobes, des polymères conducteurs protoniques.

Ainsi, avec l'invention, on peut obtenir un interface bon conducteur entre la membrane et l'électrode volumique en contact avec cette membrane.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé.

#### **Brève description du dessin**

La figure 1 représente schématiquement en coupe verticale la structure d'une membrane conductrice conforme à l'invention.

#### **Exposé détaillé des modes de réalisation**

Sur la figure 1, on a représenté schématiquement en coupe verticale une membrane conductrice ionique conforme à l'invention.

Sur cette figure, on voit que la membrane conductrice comporte deux couches de surface 1 et 3 denses, en polymère conducteur protonique, entre lesquelles est insérée une couche poreuse 5 en polymère

conducteur protonique qui contient à l'intérieur de ces pores un matériau conducteur protonique additionnel 7.

Les couches 1 et 3 sont de faible épaisseur mais denses et sans défauts, elles apportent le caractère d'étanchéité aux gaz hydrogène et oxygène utilisés par exemple dans une pile à combustible.

On décrit ci-après un exemple de réalisation d'une membrane conductrice de ce type.

Pour préparer cette membrane, on utilise deux polyimides naphtaléniques sulfonés présentant une température de transition vitreuse élevée et une grande stabilité thermique.

#### Préparation des polyimides sulfonés

Ces polyimides sont formés de blocs hydrophiles et hydrophobe correspondant respectivement aux motifs récurrents de formule (Im) et (In). La séquence hydrophile est la même pour les deux polyimides, seule la séquence hydrophobe est différente.

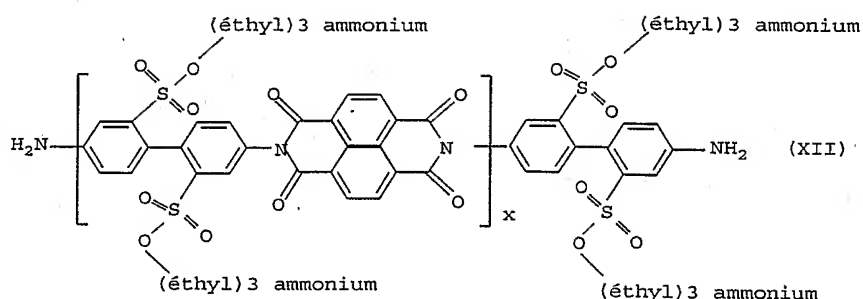
Les blocs hydrophiles sont obtenus par polycondensation du dianhydride naphtalénique (NDTA) de formule (VII) avec la diamine sulfonée BDSA de formule (XI). Un rapport prédéterminé de diamine sulfonée par rapport au NDTA est introduit pour contrôler la longueur de la séquence ionique. Le rapport molaire  $R_1$  des quantités de monomères lors de cette première étape est défini par :

$$R_1 = \frac{n(\text{NDTA})}{n(\text{BDSA})}$$

avec  $n$  = nombre de moles et ( $R_1 < 1$ ).

Dans une étape préalable à la synthèse, il est nécessaire de transformer les fonctions acides sulfoniques de la diamine sulfonée (BDSA) en sel de triéthylammonium. En effet, la diamine sulfonée sous  
 5 forme acide n'est pas soluble dans le solvant de synthèse.

On obtient une structure (XII) de type naphthalénique :



10 Les blocs hydrophobes sont obtenus par polycondensation du dianhydride (NDTA) de formule (VII) avec la diamine de formule (VIII) ou avec la diamine de formule (IX).

Dans les deux cas, le nombre de moles de diamine  
 15 hydrophobe de formule (VIII) ou (IX) utilisé est introduit dans le rapport  $R_2$  défini par :

$$R_2 = \frac{n(\text{BDSA})}{n(\text{diamine})}$$

avec  $n(\text{BDSA})$  : le nombre de moles de BDSA introduites lors de la préparation des blocs hydrophiles. Ce  
 20 rapport définit la capacité d'échange ionique (CEI en méq/g) finale du polymère.

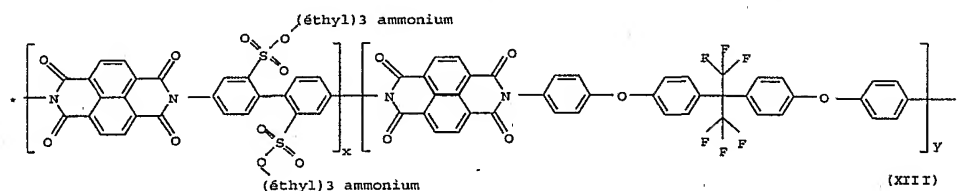
Pour compléter la stoechiométrie molaire nécessaire à une réaction totale avec la diamine hydrophobe et avec l'oligomère sulfoné, terminé par des

fonctions amines, un nombre de  $n_{\text{stoechio}}$  de dianhydride est ajouté :

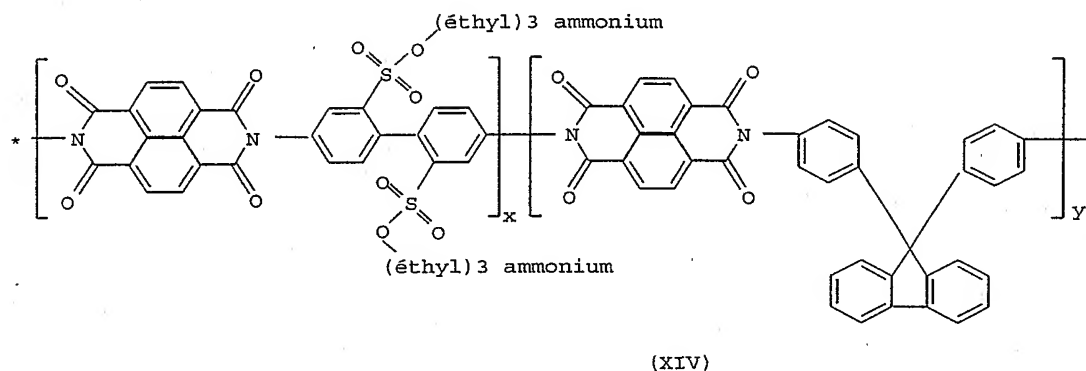
$$n_{\text{stoechio}}(\text{dianhydride}) = n(\text{BDSA}) + n(\text{diamine hydrophobe}) - n(\text{dianhydride})$$

5 On obtient ainsi deux polyimides ayant les structures naphthaléniques suivantes :

Polyimide sulfoné 1 :



Polyimide sulfoné 2 :



10

Le dianhydride ajouté réagit préférentiellement avec la diamine hydrophobe pour former des séquences hydrophobes d'une certaine longueur. Ces séquences hydrophobes réagissent ensuite avec les sites ioniques réalisés lors de la préparation des blocs hydrophiles.

15

La taille des blocs hydrophiles (x) et hydrophobes (y) est fixée par les rapports  $R_1$  et  $R_2$ .

## 20 Préparation de la membrane conductrice ionique

Pour préparer cette membrane, on réalise tout d'abord une membrane asymétrique à partir d'une

solution du polyimide sulfoné 2 dans de la N-méthylpyrrolidone (NMP).

5           a) Préparation de la membrane asymétrique chargée de matériau conducteur

Celle-ci est obtenue à partir de la solution de polyimide dans la NMP, selon le procédé d'inversion de phases. Cette technique consiste en l'immersion de la  
10 solution concentrée du polyimide, appelée aussi collodion, dans un bain de coagulation. Le liquide du bain est un non-solvant pour le polymère, par exemple de l'eau, mais est miscible avec le solvant utilisé dans la solution de polymère. Au cours de l'immersion,  
15 il se produit des échanges rapides entre la solution et le milieu non-solvant. Les flux opposés de solvant et de coagulant transforment la solution homogène en milieu diphasique.

Pour réaliser cette membrane asymétrique, on  
20 applique le collodion sur une matrice, par exemple sur une plaque de verre de dimension 18 x 18 cm, à température ambiante, au moyen d'un couteau métallique prenant appui sur plusieurs supports en plastique placés de chaque côté de la plaque de verre. La hauteur  
25 des supports par rapport à la plaque détermine directement l'épaisseur de la membrane.

On immerge alors la matrice dans un litre de non-solvant (eau) à température ambiante. Le bain de coagulation est muni d'une agitation mécanique mise en  
30 marche avant l'immersion de la solution. Cette agitation chasse le flux sortant de solvant et permet

ainsi une meilleure entrée du non-solvant. Le temps, s'écoulant entre le début de l'étalement de la solution sur la plaque de verre et l'introduction dans le bain de coagulation, est fixé à une minute. Pendant  
5 l'immersion, la membrane se détache d'elle-même de la plaque de verre. Elle présente deux faces : l'une est brillante (face active) et correspond à la surface directement mise en contact avec le coagulant, l'autre est terne (sous-structure poreuse) et correspond à la  
10 surface appliquée sur la matrice.

La face active correspond à la couche de surface dense alors que l'autre couche correspond à la couche poreuse.

Dans cet exemple de réalisation, on a introduit  
15 simultanément le matériau conducteur protonique dans les pores de la structure poreuse en ajoutant au bain aqueux de coagulation des oligomères de polyimides sulfonés correspondant aux blocs hydrophiles répondant à la formule (XII). De la sorte, on obtient une  
20 membrane asymétrique contenant dans sa couche poreuse le matériau conducteur protonique.

#### b) Application de la seconde couche de surface

On forme ensuite sur la membrane asymétrique  
25 obtenue, une couche dense en polyimide sulfoné 1 ou 2. Le dépôt de cette couche de surface dense est obtenu en mettant en contact la membrane asymétrique obtenue précédemment avec une couche mince de solution du polyimide sulfoné dans NMP en cours d'évaporation.

On obtient ainsi une membrane conductrice ionique dont la conductivité en milieu aqueux est de  $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  S/cm.

5

#### Références citées

[1] FR-A-2 748 485

[2] WO-A-98/11614

10 [3] S. Loeb et S. Sourirajan, Advances in Chemistry Series, 38, 1963, P. 117-132

[4] US-A-4,247,498

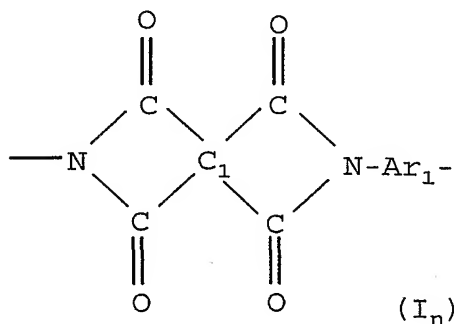
[5] R.E. Kesting, Journal of Applied Polymer Science, vol. 17, 1973, p. 1771-1785

15

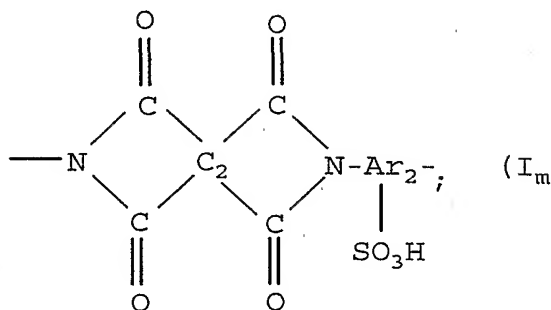


## REVENDICATIONS

1. Membrane conductrice ionique comprenant deux couches de surface (1, 3) en polymère conducteur protonique, entre lesquelles est disposée une couche poreuse (5) de polymère conducteur protonique, les pores de ladite couche poreuse contenant un matériau conducteur protonique (7).
2. Membrane selon la revendication 1, dans laquelle le matériau conducteur protonique a une conductivité protonique supérieure à celles des polymères conducteurs protoniques des deux couches de surface et de la couche poreuse.
3. Membrane conductrice selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, dans laquelle les polymères conducteurs protoniques des deux couches de surface et de la couche poreuse sont des polyimides sulfonés, identiques ou différents.
4. Membrane selon la revendication 3, dans laquelle les polyimides sulfonés comprennent des motifs récurrents de formule :



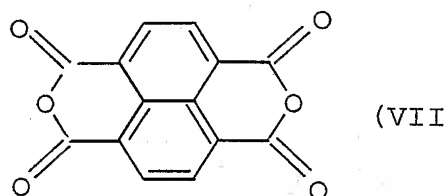
et des motifs récurrents de formule (I<sub>m</sub>) :



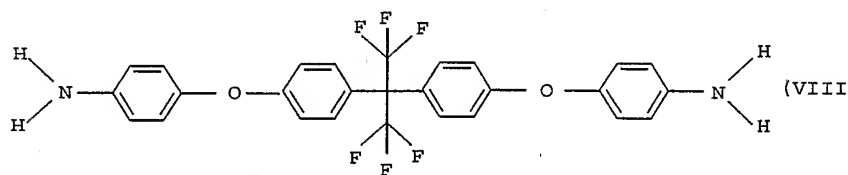
dans lesquelles :

- 5 - les groupes C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe tétravalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et/ou un hétérocycle à caractère aromatique,
- 10 éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ; C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> formant chacun avec les groupes imides voisins des cycles à 5 ou 6 atomes ;
- les groupes Ar<sub>1</sub> et Ar<sub>2</sub> peuvent être identiques ou
- 15 différents et représentent chacun un groupe divalent comprenant au moins un cycle aromatique carboné, éventuellement substitué, ayant de 6 à 10 atomes de carbone, et/ou un hétérocycle à caractère aromatique, éventuellement substitué, ayant de 5 à 10 atomes et
- 20 comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi S, N et O ; au moins un desdits cycles aromatiques carbonés et/ou hétérocycle de Ar<sub>2</sub> étant en outre substitué par au moins un groupe acide sulfonique ;
- le motif récurrent (I<sub>n</sub>) étant répété j fois et le motif
- 25 récurrent (I<sub>m</sub>) étant répété k fois, j et k étant deux nombres entiers.

5. Membrane selon la revendication 4, dans laquelle les polyimides sulfonés comprennent des motifs de formule  $I_n$  obtenus par réaction du dianhydride 1,4,5,8- naphtalène tétracarboxylique (NDTA) de formule (VII) :

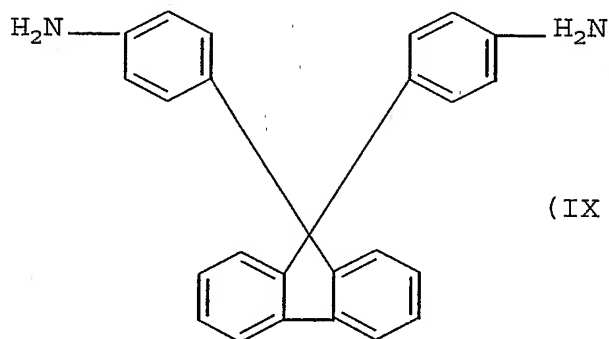


avec une diamine choisie parmi les diamines de formule :

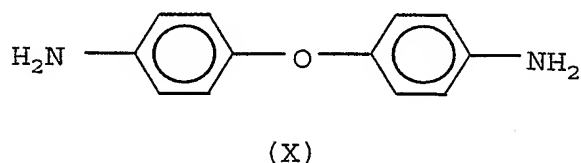


10

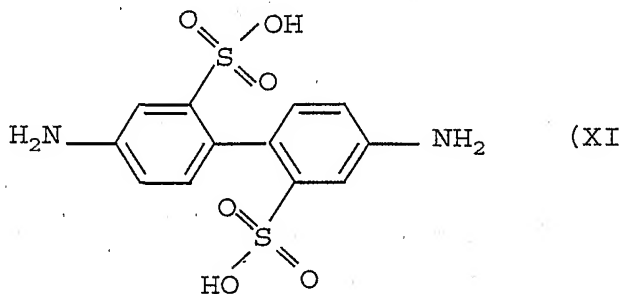
dénommée ci-après BDAF,



dénommée ci-après Cardo



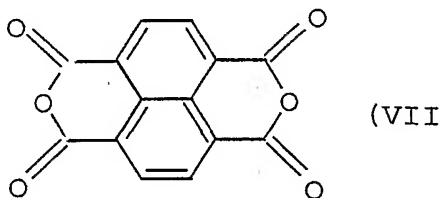
dénommée ci-après ODA  
 et des motifs de formule I<sub>m</sub> obtenus par réaction du  
 dianhydride 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique (NDTA)  
 de formule (VII) avec l'acide 2,2'-diamino-  
 5 4,4'-biphényldisulfonique (BDSA) de formule (XI) :



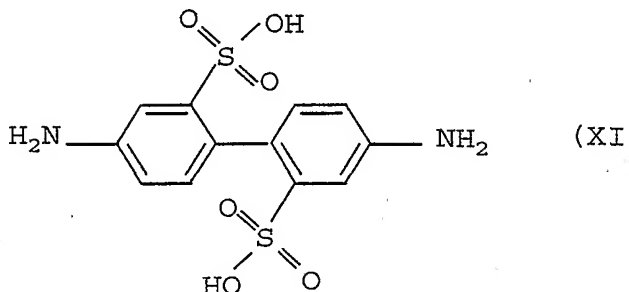
6. Membrane selon l'une quelconque des  
 revendications 1 à 4, dans laquelle le matériau  
 10 conducteur protonique présent dans les pores de la  
 couche poreuse est constitué d'un ou plusieurs éléments  
 appartenant au groupe constitué des oligomères  
 fonctionnalisés et des acides organiques ou minéraux.

15 7. Membrane selon la revendication 6, dans  
 laquelle les oligomères fonctionnalisés sont des  
 oligomères sulfonés obtenus par condensation d'un  
 dianhydride d'acide avec une diamine sulfonée.

20 8. Membrane selon la revendication 7, dans  
 laquelle le dianhydride est le dianhydride 1,4,5,8-  
 naphtalène tétracarboxylique (NDTA) de formule (VII) :



et la diamine sulfonée est l'acide 2,2'-diamino-4,4'-biphényle disulfonique (BDSA) de formule (XI) :



5            9. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle les couches de surface ont une épaisseur de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , et la couche poreuse a une épaisseur de 10 à 200  $\mu\text{m}$ .

10           10. Procédé de fabrication d'une membrane conductrice ionique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, qui comprend les étapes suivantes :

1) préparer une membrane asymétrique comprenant  
15 une couche de surface en polymère conducteur protonique et une couche poreuse de polymère conducteur protonique,

2) incorporer dans la couche poreuse le matériau conducteur protonique, et

20           3) former la seconde couche de surface en polymère conducteur protonique sur la couche poreuse contenant le matériau conducteur protonique.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel  
25 on prépare la membrane asymétrique par trempage dans un

bain de coagulation d'une solution de polymère conducteur protonique.

12. Procédé selon la revendication 10, dans lequel  
5 on prépare la membrane asymétrique par refroidissement brusque d'une solution de polymère conducteur protonique.

13. Procédé selon la revendication 10, dans lequel  
10 on prépare la membrane asymétrique par évaporation préalable pendant un temps court d'une solution du polymère conducteur protonique, suivie d'une trempe dans un bain de coagulation ou d'un refroidissement.

14. Procédé selon la revendication 10, dans lequel  
15 on prépare la membrane asymétrique en coulant successivement deux membranes en polymères conducteurs protoniques différents, l'un des polymères étant partiellement soluble dans du CO<sub>2</sub> supercritique, et en  
20 exposant ensuite l'ensemble à du CO<sub>2</sub> supercritique pour former la couche poreuse de la membrane asymétrique.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel  
25 l'une des membranes est réalisée en polyimide comportant des motifs sulfonés obtenus par réaction de BDSA et NDTA et des motifs non sulfonés obtenus par réaction de ODA et NDTA, et l'autre membrane est réalisée en polyimide comportant des motifs sulfonés  
30 obtenus par réaction de BDSA et NDTA et des motifs non sulfonés obtenus par réaction de BDAF et NDTA, cette

autre membrane étant partiellement soluble dans du CO<sub>2</sub> supercritique.

16. Procédé selon la revendication 11, dans lequel  
5 on incorpore le matériau conducteur protonique dans la couche poreuse en incorporant ce matériau dans le bain de coagulation de sorte que ce matériau est piégé dans la couche poreuse après évaporation du solvant utilisé dans le bain de coagulation.

10

17. Procédé selon la revendication 11, dans lequel on incorpore le matériau conducteur protonique dans la couche poreuse, lors de la préparation de la membrane asymétrique, en utilisant une composition de polymère  
15 contenant un matériau conducteur protonique constitué par des oligomères complètement sulfonés.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, dans lequel on incorpore la  
20 matériau protonique dans la couche poreuse par trempage de la membrane asymétrique dans une solution du matériau conducteur protonique, et évaporation du solvant de la solution.

1 / 1

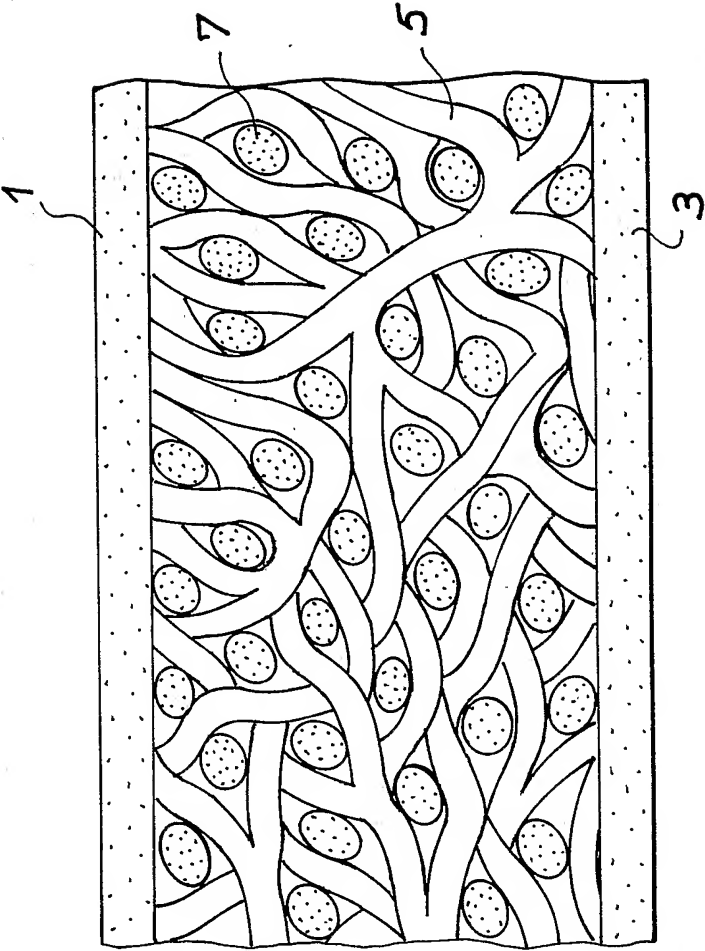


FIG. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No

PCT/FR 01/03856

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/22 C08G73/10 H01M8/10 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08G H01M H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 28811 A (DU PONT) 2 July 1998 (1998-07-02) page 2, line 14 - line 26 page 2, line 35 -page 3, line 14 page 4, line 3 -page 7, line 18 page 8, line 34 -page 9, line 34 ---	1,2,10, 11
Y	WO 97 41168 A (GORE & ASS) 6 November 1997 (1997-11-06) page 4, line 10 - line 32 page 9, line 10 -page 10, line 36 page 12, line 8 -page 13, line 37; examples 1-5 ---	1,6,10
Y	US 6 059 943 A (CISAR ALAN J ET AL) 9 May 2000 (2000-05-09) column 8, line 47 -column 9, line 48 --- -/--	1,6,10



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 May 2002

Date of mailing of the international search report

22/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamez, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tional Application No

PCT/FR 01/03856

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 818 841 A (PEUGEOT ;RENAULT (FR); CITROEN SA (FR)) 14 January 1998 (1998-01-14) page 2, line 30 - line 53 page 3, line 35 - line 48 ----	1,6,10
P,X	FR 2 799 198 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 6 April 2001 (2001-04-06) page 10, line 4 -page 12, line 10 page 13, line 1 -page 16, line 29 page 18, line 13 -page 34, line 15 page 35, line 8 -page 38, line 5 page 47, line 29 -page 48, line 14 page 56, line 27 -page 57, line 2 ----	1,3-5,10
A	----	6-8
A	FR 2 789 912 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 25 August 2000 (2000-08-25) page 5, line 8 -page 9, line 6 page 13, line 3 -page 30, line 7 page 34, line 13 - line 27 ----	1,3-10
A	N. CORNET AND AL: "Sulfonated polyimide membranes : a new type of ion-conducting membrane for electrochemical applications" JOURNAL OF NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, vol. 3, no. 1, January 2000 (2000-01), pages 33-42, XP008003161 the whole document -----	1,3-5,10

## Follow up of Box I.2

Claims 1, 2 of the present application concern a very wide variety of compounds. However, a support basis as defined by PCT Article 6 and/or a disclosure as defined by PCT Article 5 can be found for only a very limited number of the claimed compounds. In the present case, the claims are so lacking in support basis and the disclosure of the invention in the description is so limited that it is not possible to carry out any meaningful search on the whole spectrum covered by the claims. Consequently, the search was limited to those parts of the claims which are supported and disclosed, that is those parts relating to the ionic conductive membranes comprising layers of conductive polymers which are sulphonated polyimides, for example the polymers and their close homologues mentioned in the description on pages 11 and 14 of the description.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03856

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9828811	A	02-07-1998	EP 0947025 A1 JP 2001507166 T WO 9828811 A1 US 5981097 A	06-10-1999 29-05-2001 02-07-1998 09-11-1999
WO 9741168	A	06-11-1997	AU 2928397 A CA 2252679 A1 CN 1217004 A EP 0900249 A1 JP 2000510510 T WO 9741168 A1	19-11-1997 06-11-1997 19-05-1999 10-03-1999 15-08-2000 06-11-1997
US 6059943	A	09-05-2000	NONE	
EP 0818841	A	14-01-1998	FR 2751119 A1 EP 0818841 A1	16-01-1998 14-01-1998
FR 2799198	A	06-04-2001	FR 2799198 A1 WO 0125312 A1	06-04-2001 12-04-2001
FR 2789912	A	25-08-2000	FR 2789912 A1 EP 1156869 A1 WO 0048718 A1	25-08-2000 28-11-2001 24-08-2000

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No  
rui/FR 01/03856

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08J5/22 C08G73/10 H01M8/10 H01B1/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08J C08G H01M H01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98 28811 A (DU PONT) 2 juillet 1998 (1998-07-02) page 2, ligne 14 - ligne 26 page 2, ligne 35 -page 3, ligne 14 page 4, ligne 3 -page 7, ligne 18 page 8, ligne 34 -page 9, ligne 34 ----	1,2,10, 11
Y	WO 97 41168 A (GORE & ASS) 6 novembre 1997 (1997-11-06) page 4, ligne 10 - ligne 32 page 9, ligne 10 -page 10, ligne 36 page 12, ligne 8 -page 13, ligne 37; exemples 1-5 ----	1,6,10
Y	US 6 059 943 A (CISAR ALAN J ET AL) 9 mai 2000 (2000-05-09) colonne 8, ligne 47 -colonne 9, ligne 48 ----- -/--	1,6,10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 mai 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

22/05/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamez, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No  
PCT/FR 01/03856

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	EP 0 818 841 A (PEUGEOT ; RENAULT (FR); CITROEN SA (FR)) 14 janvier 1998 (1998-01-14) page 2, ligne 30 - ligne 53 page 3, ligne 35 - ligne 48 ----	1,6,10
P,X	FR 2 799 198 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 6 avril 2001 (2001-04-06) page 10, ligne 4 -page 12, ligne 10 page 13, ligne 1 -page 16, ligne 29 page 18, ligne 13 -page 34, ligne 15 page 35, ligne 8 -page 38, ligne 5 page 47, ligne 29 -page 48, ligne 14 page 56, ligne 27 -page 57, ligne 2 ----	1,3-5,10
A	FR 2 789 912 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 25 août 2000 (2000-08-25) page 5, ligne 8 -page 9, ligne 6 page 13, ligne 3 -page 30, ligne 7 page 34, ligne 13 - ligne 27 ----	6-8
A	FR 2 789 912 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 25 août 2000 (2000-08-25) page 5, ligne 8 -page 9, ligne 6 page 13, ligne 3 -page 30, ligne 7 page 34, ligne 13 - ligne 27 ----	1,3-10
A	N. CORNET AND AL: "Sulfonated polyimide membranes : a new type of ion-conducting membrane for electrochemical applications" JOURNAL OF NEW MATERIALS FOR ELECTROCHEMICAL SYSTEMS, vol. 3, no. 1, janvier 2000 (2000-01), pages 33-42, XP008003161 le document en entier -----	1,3-5,10

## SUIITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

## Suite du cadre I.2

Les revendications 1,2 présentes ont trait à une très grande variété de composés. Un fondement au sens de L'Article 6 PCT et/ou un exposé au sens de l'Article 5 PCT ne peut cependant être trouvé que pour un nombre très restreint de ces composés revendiqués. Dans le cas présent, les revendications manquent à un tel point de fondement et l'exposé de l'invention dans la description est si limité qu'une recherche significative couvrant tout le spectre revendiqué est impossible. Par conséquent, la recherche a été limitée aux parties des revendications qui présentent un fondement et un exposé, c'est à dire les parties ayant trait aux membrane conductrices ioniques comprenant des couches de polymères conducteurs qui sont des polyimides sulfonées, par ex. les polymères et leurs homologues proches mentionnés dans la description et un matériau conducteur protonique mentionné aux pages 11 et 14 de la description.

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications, ou des parties de revendications, ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

nde Internationale No  
rCT/FR 01/03856

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9828811	A	02-07-1998	EP 0947025 A1 JP 2001507166 T WO 9828811 A1 US 5981097 A	06-10-1999 29-05-2001 02-07-1998 09-11-1999
WO 9741168	A	06-11-1997	AU 2928397 A CA 2252679 A1 CN 1217004 A EP 0900249 A1 JP 2000510510 T WO 9741168 A1	19-11-1997 06-11-1997 19-05-1999 10-03-1999 15-08-2000 06-11-1997
US 6059943	A	09-05-2000	AUCUN	
EP 0818841	A	14-01-1998	FR 2751119 A1 EP 0818841 A1	16-01-1998 14-01-1998
FR 2799198	A	06-04-2001	FR 2799198 A1 WO 0125312 A1	06-04-2001 12-04-2001
FR 2789912	A	25-08-2000	FR 2789912 A1 EP 1156869 A1 WO 0048718 A1	25-08-2000 28-11-2001 24-08-2000